(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-324545 (P2002-324545A)

(43)公開日 平成14年11月8日(2002.11.8)

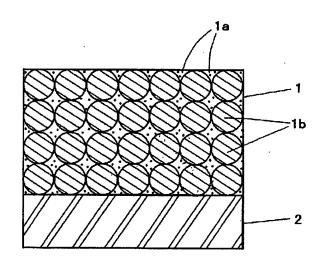
(51) Int.Cl.7		識別記号		FΙ				テーマコード(参考)		
H01M	4/02			H0	1 M	4/02			С	5H017
H01G	9/00			H0	1 G	9/00				5H029
,	9/038			H0	1 M	4/48				5 H O 5 O
	9/058					4/64			Α, .	
H01M	4/48				:	10/40			Z ′	
			審查請求	有	蘭求	頃の数7	OL	(全 7	頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	}	特膜2002-39395(P2002-393	195)	(71)	出顧人	000005	810			
						日立マ	クセル	株式会社	ŧ	
(22)出顧日		平成14年2月18日(2002.2.18)			大阪府	茨木市	丑寅17	旧1	番88号
				(72)	発明者	阿部	浩史			
(31)優先権主	張番号	特顧2001-45991 (P2001-459	191)			大阪府	淡木市	丑寅一〕	目1	番88号 日立マ
(32)優先日		平成13年2月22日(2001.2.22))				株式会	社内		
(33)優先権主	張国	日本(JP)		(74)	代理人	100078	064			
						弁理士	三輪	鐵雄		
		•			•					
										最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用電極および電気化学素子

(57)【要約】

【課題】 バインダーを添加しなくても、活物質層と金 属箔などの集電体との結着性が優れ、かつ大電流密度下 でも高い容量を示す電気化学素子用電極を提供し、ま た、その電極を用いて大電流密度下でも高い容量を示す 電気化学素子を提供する。

【解決手段】 金属酸化物の連続膜の内部に導電性物質 が分散されてなる金属酸化物と導電性物質との複合体層 を、集電体の少なくとも一方の面に5~50μmの平均 厚さで形成することによって、電気化学素子用電極を構 成し、また、その電極とその対極と電解質とを用いて電 気化学素子を構成する。上記金属酸化物としては周期表 の第4周期から第6周期で第3族から第12族の範囲内 に属する金属元素の酸化物が好ましく、導電性物質とし ては炭素材料が好ましく、集電体としては厚さ5~50 μmの金属箔が好ましい。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物の連続膜の内部に導電性物質 が分散されてなる金属酸化物と導電性物質との複合体層 を、集電体の少なくとも一方の面に5~50μmの平均 厚さで形成したことを特徴とする電気化学素子用電極。

【請求項2】 金属酸化物のコロイド液に導電性物質が 分散された混合物ペーストを集電体に塗布し、加熱処理 することにより得られた金属酸化物の連続膜の内部に導 電性物質が分散されてなる金属酸化物と導電性物質との 複合体層を、集電体の少なくとも一方の面に5~50 μ 10 mの平均厚さで形成したことを特徴とする電気化学素子 用電極。

【請求項3】 前記金属酸化物が周期表の第4周期から 第6周期で第3族から第12族の範囲内に属する金属元 素の酸化物または複合酸化物である請求項1または2記 載の電気化学素子用電極。

【請求項4】 前記導電性物質が炭素材料である請求項 1~3のいずれかに記載の電気化学素子用電極。

【請求項5】 前記集電体として厚さ5~50μmの金 属箔を用いた請求項1~4のいずれかに記載の電気化学 20 素子用電極。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載の電気化 学素子用電極とその対極と電解質とを有することを特徴 とする電気化学素子。

【請求項7】 請求項1~5のいずれかに記載の電気化 学素子用電極からなる正極と、その対極である負極と、 有機電解液とを有することを特徴とする電気化学素子。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電池や電気化学キ 30 ャパシタなどの電気化学素子に用いられる電極と、その 電極を用いた電気化学素子に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、地球の環境問題などから、エンジ ン駆動であるガソリン車やディーゼル車に代わってモー ター駆動である電気自動車、あるいはモーターとエンジ ンの両方を搭載したハイブリッド車への期待が高まって いる。これらの電気自動車やハイブリッド車ではモータ ーを駆動させるための電源として電池が使われる。

【0003】電気自動車に使われる電池は重量や体積が 40 非常に大きく、コスト的な面も踏まえれば、繰り返し使 用できる充電型の電池、すなわち、二次電池が好まし い。このような二次電池としては、例えば、鉛電池、ニ ッケル・カドミウム(ニカド)電池、ニッケル水素電池 などが挙げられ、これらの二次電池は伝導性の高い酸性 またはアルカリ性の水系電解液を用いているため、高い 電流を取り出すことができる。

【0004】しかしながら、水系電解液を用いた二次電 池は、前記の特長を有するものの水の電気分解電圧が 1.23 Vであるため、単セルからはそれ以上の高い電 50 電容量と、高いエネルギー密度を持つ電気化学的な酸化

圧を得ることができない。しかるに、電気自動車の電源 としては200V前後の高電圧が必要であることから、 そのような髙電圧を得るためには多くの電池を直列に接 続しなければならず、したがって、小型・軽量化に際し て極めて不利である。

【0005】髙電圧型の二次電池としては、有機電解液 を用いたリチウムイオン二次電池が知られている。との リチウムイオン二次電池では、分解電圧の高い有機溶媒 を電解液溶媒としているため、最も卑な電位を示すリチ ウム (イオン) を反応媒体とすれば3 V以上の電位を示 す電池を提供することが可能である。現在市販されてい るリチウムイオン二次電池は、リチウムイオンの吸蔵お よび脱離が可能な炭素を負極活物質とし、コバルトとリ チウムの酸化物であるコバルト酸リチウム(LiCoO 、)を正極活物質として用いるものが主流であり、電解 液としては、六フッ化リン酸リチウム(LiPF。)な どのリチウム塩を、エチレンカーボネート、プロピレン カーボネートなどの環状炭酸エステルやジメチルカーボ ネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状炭酸エステル との混合溶媒に溶解したものが用いられている。そし て、これらの正負極と電解液から構成されたリチウムイ オン二次電池は平均作動電圧として3.6 Vを示す。

【0006】しかしながら、前記リチウムイオン二次電 池は、電圧が高いのでニカド電池やニッケル水素電池な ど水系電解液を用いた二次電池よりもエネルギー密度は 高いものの、イオン伝導性の低い有機溶媒を電解液溶媒 としているため出力特性に劣るという問題があった。そ のため、電極の薄膜化や電解液の改良などにより高出力 化が進められているが、電気自動車用の電源としては3 00Aクラスの瞬間電流が必要とされるため、電極の薄 膜化などだけでは充分に対応することができないという 問題があった。

【0007】そこで、電池に代わる電源として、電気二 重層を利用したキャパシタが注目されはじめてきた。と の電気二重層キャパシタは、活性炭などの分極性電極を 正負極とし、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒に 四フッ化ホウ素の四級アンモニウム塩を溶解したものを 電解液とした構成であり、電極表面と電解液との界面に 生じる電気二重層を静電容量として蓄電する電源である ため、電池のような酸化還元反応を起とさず、それ故、 高い電流を取り出すことが可能であるとともに、サイク ル劣化がないという長所を有している。

【0008】しかしながら、電気二重層キャパシタは、 上記のような静電容量をエネルギーとしているため、電 池に比べてエネルギー密度が非常に低く(<2Wh/k g)、したがって、自動車の電源とするには、電池以上 に多くのキャパシタが必要となり、電気二重層キャパシ タだけでの使用では実現が困難であった。

【0009】そこで、大電流を取り出すことが可能な静

還元反応によるレドックス容量とを併せ持った電気化学 素子として、いわゆる電気化学キャパシタが提案されて いる。この電気化学キャパシタでは、電解液として有機 電解液を用い、リチウムイオンを反応媒体とした場合 は、髙出力で髙エネルギー密度を有した電気化学素子と ↓ することができる。ただし、この場合は、電気二重層キ ャパシタとは異なり、電極は正負極同一のものではな く、前記リチウムイオン二次電池の場合とほぼ同様の電

を構成となる。
[0010] そして、その電極の作製にあたっこ…、本的にリチウムイオン二次電池の場合と同様の方法が採っている。すなわち、高分子化合物からなるバインで、カゲからなるバイン 【0010】そして、その電極の作製にあたっては、基 10 ダーを有機溶剤に溶解したバインダー液に、炭素やコバ ルト酸リチウムなどの活物質を加えて混合し、得られた 活物質含有ペーストを金属箔の少なくとも一方の面に塗 布し、加熱乾燥して活物質層を形成することによりシー ト形の電極としている。

【0011】この電極において、出力特性を向上させる ためには、金属箔の表面に形成される活物質層の厚さを 20 できるだけ薄くすることが好ましい。しかしながら、現 在採用されているロールコーターやドクターブレードあ るいはロールアプリケーターなどによる塗布方法では、 現状以上の薄膜化は困難である。これは、前記活物質含 有ペーストが比較的粘度の高いスラリー状であるため、 薄膜化するためにロール間のクリアランスを狭めると、 金属箔の表面に活物質含有ペーストが充分に塗布でき ず、形成される活物質層を均一な厚さに管理することが できないからである。

【0012】そこで、薄膜化を可能にするため、バイン 30 ダーを添加しないで粘度の低い塗液を調製し、それを金 属箔に塗布することも考え得るが、バインダーが添加さ れていないために、金属箔と活物質層との間の結着性や 活物質間の結着性が充分に得られず、その結果、活物質 層が金属箔から容易に剥離してしまうため、これらの電 極の巻取工程や積層工程などを経て電池を製造すること は極めて困難である。

[0013]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のよう な従来技術の問題点を解決し、バインダーを添加しなく ても活物質層と金属箔との結着性が優れ、かつ大電流密 度下でも高い容量を示す電気化学素子用電極を提供し、 また、その電極を用いて大電流密度下でも高い容量を示 す電気化学素子を提供することを目的とする。

[0014]

【課題を解決するための手段】本発明は、金属酸化物の 連続膜の内部に導電性物質が分散されてなる金属酸化物 と導電性物質との複合体層を、集電体の少なくとも一方 の面に5~50μmの平均厚さで形成することによっ

極と電解質とを用いて電気化学素子を構成することによ り、前記課題を解決したものである。

【0015】上記電気化学素子用電極において、集電体 の少なくとも一方の面に形成した金属酸化物と導電性物 質との複合体層は、該電気化学素子用電極の活物質層と しての作用をするものであるが、この活物質層としての 複合体層は、例えば、金属酸化物のコロイド液に導電性 物質が分散された混合物ペーストを集電体に塗布し、加 熱処理することによって形成される。すなわち、金属酸 化物のコロイド液と導電性物質との混合によって導電性 物質の表面を金属酸化物が被覆し、さらにこの混合物へ ーストを集電体に塗布した後に加熱処理することによっ て、導電性物質の表面に金属酸化物が強固に固着すると ともに、金属酸化物同士が結合して連続膜となり、金属 酸化物の内部に導電性物質が分散された状態で存在する 金属酸化物と導電性物質との複合体層が形成される。と の複合体層は、電極における活物質層として作用するだ けでなく、集電体との界面に存在する金属酸化物が集電 体にも強固に粘着することにより、バインダーを含有さ せなくても活物質層としての複合体層と集電体との間の 結着性が確保され、集電体と活物質層としての金属酸化 物と導電性物質との複合体層とが一体化された電極を構 成することができる。

【0016】とのように金属酸化物が粘結作用を発揮する るので、集電体に複合体層を形成するにあたっては、金 属酸化物のコロイド液に導電性物質が分散された混合物 ベーストを用いるが、通常は、別途バインダー成分を含 有させないので、粘度の低い混合物ペーストが得られ る。そのため、混合物ペーストを薄くかつ均一に塗布す ることが可能になり、高出力化が可能な電気化学素子を 構成するのに適した電極を得ることができる。

[0017]

【発明の実施の形態】本発明において、金属酸化物とし ては、周期表(ただし長周期型の周期表)の第4周期か ら第6周期で第3族から第12族の範囲に属する金属元 素の酸化物または複合酸化物が好適に用いられる。その 具体例としては、例えば、Sc、Ti、V、Cr、M n, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo、Tc、Ru、Pd、Ag、Cd、ランタノイド、 Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg などの酸化物が挙げられ、特にV、Cr、Mn、Fe、 Co、Niなどの周期表の第4周期の第5族から第10 族の範囲に属する金属元素の酸化物やそれらの金属と他 の金属の少なくとも1種とを含む複合酸化物などが好ま しい。

【0018】導電性物質としては、金属材料や炭素材料 など導電性を有するものであれば特に限定されることは ないが、特に炭素材料が好ましく、その炭素材料として は、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラッ て、電気化学素子用電極を構成し、また、その電極と対 50 ク、チャンネルブラックなどのカーボンブラックや天然

黒鉛、人造黒鉛、活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブなどの炭素粉末が好適に用いられる。

【0019】本発明において用いる集電体は、金属箔、 金属網、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金属 発泡体などの多孔性金属板、カーボンシートなどを例示 することができるが、それらの中でも金属箔が好まし く、その平均表面粗さが0.1~2μmであるものが好 ましい。これは、金属箔を用いることにより、活物質層 としての金属酸化物と導電性物質との複合体層と集電体 との結着性をより強固にできるからであり、また、その 10 平均表面粗さを0. 1μm以上にすることにより、金属 酸化物の金属箔への結着作用を有効に発揮させ、平均表 面粗さを2μm以下にすることにより、活物質層として の前記複合体層の厚さむらを生じにくくさせることがで きる。なお、本発明において、この金属箔の平均表面粗 さは、平均面から高さ方向(2方向)に測定した高低差 の平均を意味し、本発明ではレーザー顕微鏡で表面粗さ を測定する。

【0020】上記金属箔の材質としては、例えば、銅、 チタン、アルミニウム、ニッケル、鉄などの金属元素や 20 ステンレス鋼などに代表される前記元素の合金などを例 示することができる。

【0021】本発明において、前記金属箔の厚さや大きさは、作製する電極の大きさに応じて適宜選択されるので、特に限定されることはないが、電極の強度や導電性を考慮すると、通常は厚さが5~50 µmの金属箔が好適に用いられる。

【0022】前記金属酸化物のコロイド液に導電性物質が分散された混合物ペーストは、例えば、金属酸化物のコロイド液に導電性物質を混合し、分散するととにより 30得られるが、その金属酸化物と導電性物質との混合比率としては、質量比で70:30~10:90が好ましく、特に50:50~25:75が好ましい。

【0023】金属酸化物のコロイド液の調製は、通常、金属酸化物そのものを直接コロイド液にすることが困難なので、金属粉末と例えば過酸化水素などの酸化剤を含む液とを混合するか、あるいは金属の酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩などを酸化性物質を含む液と混合して調製することが好ましい。

【0024】前記金属酸化物のコロイド液と導電性物質 40 との混合分散にあたっては、スターラー、ボールミル、超音波分散などのいずれの混合手段も採用することができる。また、混合時の温度や時間に関しては、特に限定されることはないが、例えば、0~40℃で1~12時間程度混合分散することが好ましい。混合分散後の加熱処理は、濾過、遠心分離などにより金属酸化物と導電性物質との混合物を分散液からある程度分離してから行ってもよいし、また、混合分散液をそのまま用いてもよい。

【0025】金属酸化物のコロイド液と導電性物質との 50 層としての複合体層を集電体の両面に形成してもよく、

混合物ペーストを前記集電体に塗布する手段としては、 特に限定されることはないが、例えば、ロールコータ ー、アプリケーター、ドクターブレード法などを採用す ることができる。

【0026】金属酸化物のコロイド液と導電性物質との混合物ペーストを金属箔へ塗布した後、混合物ペースト中の液体分の除去などのために、加熱処理が行われる。この加熱処理の条件としては、特に制限されることはないが、温度は50℃以上が好ましく、80℃以上が好ましく、また、450℃以下が好ましく、300℃以下がより好ましく、時間は1時間以上が好ましく、3時間以上がより好ましく、また、24時間以下が好ましく、10時間以下がより好ましい。特に導電性物質として炭素材料を用いる場合には、450℃を超えると炭素の酸化分解反応が生じるので、300℃以下で加熱処理を行うことがより好ましい。

【0027】前記のように、金属酸化物のコロイド液に 導電性物質を分散させた混合物ベーストを集電体に塗布 し加熱処理を施すことによって、集電体の少なくとも一 方の面に金属酸化物の連続膜の内部に導電性物質が分散 されてなる金属酸化物と導電性物質との複合体層を形成 することができる。このようにして形成された複合体層 は、活物質層としての作用を有するものであるが、導電 性に優れ、大電流での充放電に適する形態になってい る。

【0028】上記金属酸化物と導電性物質との複合体層 において、導電性物質の表面には、金属酸化物の層

(膜)が1nm以上の厚さで存在していることが好ましい。金属酸化物の厚さが1nmより薄いと、金属酸化物の結着作用が低下し、活物質層としての複合体層が集電体から剥離しやすくなったり、電極を曲げる際に活物質層としての複合体層に亀裂が生じやすくなるからである。また、導電性物質の表面を覆う金属酸化物の厚さが厚くなりすぎると、導電性物質の機能が発揮されにくくなり、出力特性が低下するおそれがあるため、10nm以下であることが好ましい。

【0029】加熱処理後の電極は、活物質層としての複合体層の充填性や金属箔などからなる集電体との物理的な結着性を向上させるために加圧処理を施してもよい。加圧処理をするための装置としては、特に制限されることがなく、例えばハンドプレス機、ロールプレス機などが好適に用いられる。また、本発明においては、活物質層としての複合体層の平均厚さを5~50μmとするが、これは、活物質層としての複合体層の平均厚さが5μmより薄い場合は、電気化学素子を構成した場合にエネルギー密度が著しく低下して実用性を失い、活物質層としての複合体層の平均厚さが50μmより厚い場合は、電気抵抗が増大して充分な出力特性が得られなくなるからである。そして、本発明においては、この活物質層としての複合体層を集電体の両面に形成してよりと

その場合は、それぞれの面の複合体層の平均厚さを5~ 50 μmにすればよい。

【0030】とこで、本発明の電気化学素子用電極の一 例を図面を参照しつつ説明する。図1は本発明の電気化 学素子用電極の要部の一例を模式的に示す断面図であ り、1は金属酸化物1aと導電性物質1bとの複合体層 であり、この複合体層 1 は金属酸化物 1 a の連続膜の内 部に導電性物質1bが分散された状態で構成され、集電 体2上に5~50μmの平均厚さで形成され、それによ って電気化学素子用電極が構成されている。そして、と 10 の電気化学素子用電極において、上記複合体層1が活物 質層として作用するが、この複合体層 1 は図示のように 集電体2の一方の面に形成される場合だけでなく、集電 体2の両面に形成されていてもよい。なお、この図1は 電気化学素子用電極の構成を模式的に示すものにすぎ ず、実際の電気化学素子用電極においては、複合体層1 を構成する導電性物質 1 b は必ずしも図示のように整然 と並んでおらず、また、図1では導電性物質1b同士が 接触した状態に図示されていたり、導電性物質1bが複 合体層1の上面および下面の一部を構成しているかのと 20 とく図示されているが、基本的には導電性物質lbの粒 子の周囲に金属酸化物1aが膜状に被覆していて、必ず しも図示のような状態になっていない。さらに、図1で は複合体層 1 の上面が平滑面であるかのように図示され ているが、複合体層1の加圧成形後はそれに近い状態に なるものの、複合体層1の上面は必ずしも図示のような 平滑面にはなっていない。そして、電気化学素子用電極 の側面も平滑面であるように図示されているが、これは 電気化学素子用電極の要部を図示するにあたって、その ように切断した状態に図示したためにすぎない。また、 本発明において、金属酸化物の連続膜は、必ずしも緻密 で空隙のない膜である必要はなく、充分な結着性が得ら れる範囲であれば、細孔や空隙を有していても良い。そ して、活物質層としての複合体層は、髙出力に対応でき るようにするために、複合体層内にはバインダーが含有 されていないことが望ましいが、出力特性を大きく低下 させない範囲であれば、少量のバインダーが含有されて

【0031】本発明の電極を用いて、二次電池や電気化 学キャバシタなどの電気化学素子を構成する場合、対極 40 となる電極や使用する電解質、電気化学素子の構成など によって、上記電極は正極として用いられる場合もある し負極として用いられる場合もある。本発明の電極を用 いた電気化学素子の形状は、円筒形、角形、コイン形な どのいずれであってもよく、形状に関して特に制約を受 けることはない。そして、電解質としては、電気化学素 子の構成に応じて、液状電解質、ゲル状電解質、固体電 解質のいずれも用いることができるが、通常、電解液と 呼ばれる液状電解質が多用され、上記電極を正極として 用い、その対極となる負極にリチウムやリチウムイオン 50 セチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンとを混

いても差し支えない。

の吸蔵・放出が可能な炭素材料を活物質として用い、電

気化学素子としてリチウム系の電池を構成する場合に は、電解質としては有機溶媒にリチウム塩などの電解質 塩を溶解させた有機電解液が用いられる。

[0032]

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的 に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限 定されるものではない。なお、以下の実施例などにおい て液などの濃度を示す%は、特にその基準を付記しない 限り質量%である。

【0033】実施例1

金属バナジウム1gと30%過酸化水素水100m1を 混合し、氷浴中で3時間攪拌混合した。これを24時間 放置して、五酸化バナジウム(V,O,)がゾル化した コロイド液を得た。この五酸化バナジウムのコロイド液 3.8gにアセチレンブラック0.1g、水2gおよび アセトン1gを加え、スターラーで3時間攪拌して混合 物ペーストを得た。さらに出力150℃の超音波ホモジ ナイザーで5分間分散処理をした。この混合物ペースト を平均表面粗さが0.32 μm (Lasertec社製 レーザー顕微鏡 V L 2 0 0 0 で測定) で厚さが 1 5 μ m のアルミニウム箔の片面にアプリケーターを用いて塗布 し、120℃で3時間加熱処理して活物質層となる五酸 化バナジウムとアセチレンブラックとの複合体層を形成 することにより電極を作製した。この活物質層となる複 合体層における最終組成は五酸化バナジウム:アセチレ ンプラック=1:2 (質量比)であった。TEM (透過 型電子顕微鏡)観察よりアセチレンブラック表面に被覆 された五酸化バナジウムの被覆厚さはおよそ2nmであ った。マイクロメーターで活物質層としての複合体層の 厚さを10箇所測定し、その平均値を求めたところ、活 物質層としての複合体層の厚さは平均で15μmであっ た。この電極の活物質層としての複合体層の集電体への 結着性を調べるため、電極を巻回してみたところ、活物 質層としての複合体層の剥離は見られず、活物質層とし ての複合体層の集電体への結着性が優れていることが確 認された。

【0034】上記のようにして作製した電極を直径15 mmの円形に打ち抜き、1トン/cm²で加圧処理した ものを正極として用い、負極として直径17mmに打ち 抜いた金属リチウムを用い、セパレータとして微孔性ポ リエチレンフィルムを用い、電解液としてプロピレンカ ーボネートにLiPF。を1mo1/1の濃度となるよ うに溶解させたものを用いて、直径20mm、高さ1. 6mmのコイン形のリチウム二次電池を作製した。

【0035】比較例1

実施例1と同様にして得られた五酸化バナジウムのコロ イド液を120℃で3時間加熱処理し、五酸化バナジウ ムの微粉末を得た。この五酸化バナジウムの微粉末とア

10

合し、五酸化バナシウム:アセチレンブラック:ポリテトラフルオロエチレン=38:58:4 (質量比)の構成比で電極合剤を調製し、その電極合剤を用いた以外は実施例1と同様に電極の作製を試みたところ、粒子間の結着性が悪く、電極が作製できなかった。そこで、ポリテトラフルオロエチレンの割合を増やし、組成を五酸化バナジウム:アセチレンブラック:ポリテトラフルオロエチレン=33:50:17 (質量比)に変えて電極を作製した。そして、その電極を用いた以外は実施例1と同様にコイン形のリチウム二次電池を作製した。

【0036】比較例2

電極の活物質層としての複合体層の厚さを平均で60 μ mとした以外は、実施例1と同様にコイン形のリチウム*

*二次電池を作製した。

【0037】上記実施例1および比較例1~2の電池をそれぞれ充電カット電圧4.2V、放電カット電圧2.0Vとして、1mA/cm² および50mA/cm²の電流密度(正極の単位面積当たりの電流値で表現)で定電流充放電試験を行い、その2サイクル目の放電容量を測定した。その結果を表1に示す。なお、ここでいう放電とは、正極にリチウムが挿入される反応を意味し、また表1に示す放電容量は五酸化バナジウムの質量当たりの容量を意味する。

[0038]

【表1】

	放電容量(mAh/g)					
	放電:1mA/cm³	放電: 5 0 mA/c m²				
実施例1	3.6 0	300				
比較例1	350	0				
比較例 2	360	1 2 0				

【0039】表1に示すように、実施例1の電池は50 mA/cm²という大きい電流密度で放電した場合でも300mAh/gという高容量が得られた。そして、この実施例1の電池の50mA/cm²放電で得られた放電容量は1mA/cm²放電で得られた放電容量の83%に相当した。この実施例1の電池において、このような大きな電流密度で放電した場合でも高容量が得られたのは、電極の活物質層としての複合体層の薄膜化を達成できたこと、また、その複合体層中に絶縁体であるバインダーを添加しなかったこと、さらに、活物質層としての複合体層の厚さを最適化したことなどによるものと考えられる。

【0040】これに対して、バインダーを添加して五酸化バナジウムとアセチレンブラックを混合した電極を正極とする比較例1の電池は、放電時の電流密度が1mA/cm²と小さい場合には、実施例1の電池とそれほど変わらない放電容量を示したが、電流密度が50mA/401cm²と大きくなると、まったく放電することができなかった。また、活物質層としての複合体層の厚さが601ルmと本発明で規定する範囲より厚かった比較例2の電

池では、放電時の電流密度が1mA/cm²と小さい場合は、実施例1の電池と同等の放電容量を示したが、電流密度が50mA/cm²と大きくなると、実施例1の電池に比べて、放電容量が大きく低下した。

[0041]

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、バインダーの添加を要することなく、活物質層としての複合体層と金属箔などの集電体との結着性が優れ、かつ大電流密度下でも高い容量を示す高出力対応の電気化学素子用電極を提供することができ、また、その電極を用いることにより、大電流密度下でも高い容量を示す電気化学素子を提供することができた。

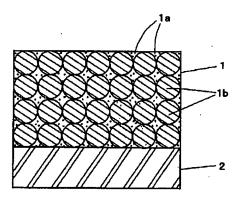
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電気化学素子用電極の要部の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 10 1 金属酸化物と導電性物質との複合体層
 - 1 a 金属酸化物
 - 1 b 導電性物質
 - 2 集電体

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/64

10/40

H 0 1 G 9/00

301A 301D

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS01 CC01 EE01 HH03

5H029 AJ03 AJ05 AK02 AL12 AM03

AM07 BJ03 CJ02 CJ08 CJ22

DJ07 DJ08 DJ16 EJ01 EJ04

H304

5H050 AA07 AA08 BA16 CA02 CB12

DA04 DA10 EA02 EA08 FA17

GA02 GA10 GA22 HA04